Rec'd PCT/PTO 12 JUL 2004

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



I (1918 BH) 161 II 1616 BH 1616 BH) 16 HI 164 BH 164 B

(43) 国際公開日 2003 年7 月24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 03/060978 A1

京都港区 赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式

会社内 Tokyo (JP). 李 鎮秀 (LEE, Jinsu) [KR/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクト

ロン株式会社内 Tokyo (JP). 真久 眞吾 (MAKU,Shingo) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号

(51) 国際特許分類7:

H01L 21/316, 21/318

(21)。国際出願番号:

PCT/JP03/00206

(22) 国際出願日:

2003年1月14日(14.01.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-005827 2002年1月15日(15.01.2002)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレ クトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号

Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊谷 武司 (KU-MAGAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂 五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 寿 (KATOH, Hitoshi) [JP/JP]; 〒107-8481 東

東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). (74) 代理人: 鈴江 武彦,外(SUZUYE,Takehiko et al.); 〒 100-0013 東京都千代田区 霞が関3丁目7番2号 鈴

榮特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

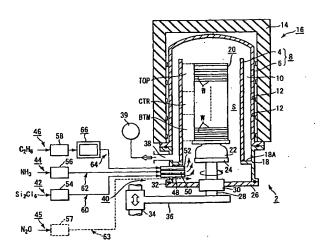
添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CVD METHOD AND DEVICE FOR FORMING SILICON-CONTAINING INSULATION FILM

(54) 発明の名称: シリコン含有絶縁膜を形成するCVD方法及び装置



(57) Abstract: A CVD device (2) which forms an insulation film consisting of a film selected from a group consisting of a silicon oxide film, a silicon nitride film and a silicon oxynitride film, and which comprises a treating chamber (8) for storing an untreated substrate (W), a support member (20) for supporting the substrate in the treating chamber, a heater (12) for heating the substrate supported on the support member, an evacuation unit (39) for vacuum-evacuating the treating chamber, and a supply unit (40) for supplying gases into the treating chamber. The supply unit comprises a first supply system (42) for supplying a first gas substantially consisting of a silane-based gas, a second supply system (44) for supplying a second gas substantially consisting of a gas selected from a group consisting of an oxide gas, a nitride gas and an oxynitride gas, and a third supply system (46) for supplying a third gas substantially consisting of a hydrocarbon gas, the first, second and third gases capable of being supplied concurrently.

(57) 要約:

CVD装置(2)は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びシリコン酸窒化膜からなる群から選択された膜からないの絶縁度を形成する。CVD装置は、被処理基板(W)を収納するための処理室(8)と、処理室内で被処理基板を支持のの支持部材(20)と、支持部材に支持支流を被引きると、処理室内を真空排気では、近点である第1ガスを供給する第1供給系(42)と、酸化ガスから実質のになる第2ガスを供給する第2供給する第2供給する第2供給する第2代が表がある第2ガスを供給する第2供給系(44)と、を含み、第1、第2及び第3ガスは同時に供給可能である。

1

明細書

シリコン含有絶縁膜を形成するCVD方法及び装置技術分野

本発明は被処理基板上にシリコン含有絶縁膜を形成するためのCVD方法及び装置に関する。

背景技術

半導体デバイス中の絶縁膜として、SiO2、PSG(Phospho Silicate Glass)、P(プラズマCVDで形成された)ーSiO、P(プラズマCVDで形成された)ーSiO、P(プラズマCVDで形成された)ーSiN、SOG(Spin On Glass)、Si3N4(シリコン窒化膜)等が使用される。半導体ウエハの表面に上述のようなシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を形成する方法として、シリコンソースガスとしてモノシラン(SiH4)、ジクロルシラン(DCS:SiH2Cl2)、ヘキサクロロジシラン(HCD:Si2Cl6)、ビスターシャルブチルアミノシラン(BTBAS:SiH2(NH(C4H9)))2等のシラン系ガスをシリコンソースガスとして用いて、熱CVD(Chemical Vapor Deposition)により成膜する方法が知られている。

具体的には、例えばシリコン酸化膜を堆積する場合、 SiH_4+N_2O 、 $SiH_2Cl_2+N_2O$ 、或いはTEOS(テトラエチルオリソシリケート) $+O_2$ 等のガスの組み合わせで熱CVDによりシリコン酸化膜を形成する。また、シリコン窒化膜を堆積する場合、 $SiH_2Cl_2+NH_3$ 或いは $Si_2Cl_6+NH_3$ 等のガスの組み合わせで熱CVDによりシリコン窒



化膜を形成する。

半導体デバイスの更なる高微細化及び高集積化に伴って、 上述のような絶縁膜も更なる薄膜化が必要となっている。熱 CVDの成膜処理時の温度に関しても、絶縁膜の下側にすで に形成される各種の膜の電機的特性を維持する必要から、よ り低温化が進んでいる。この点に関して、例えばシリコン室 化膜を熱CVDにより堆積する場合、従来は760℃程度の 高温でこのシリコン窒化膜の堆積を行っている。しかし、最 近は600℃程度まで温度を下げて熱CVDにより堆積する 場合もある。

半導体デバイスを形成する場合、導電膜や上述のような絶縁膜を相互に積層し、パターンエッチングを行いながら多層構造とする。絶縁膜を形成した後に、この上に別の薄膜を形成する場合、上記絶縁膜の表面が有機物やパーティクル等の汚染物が付着している可能性がある。このため、必要に応うって、この汚染物を除去する目的で、クリーニング処理を行う。この場合、半導体ウエハを希フッ酸等のクリーニング液に浸漬させて絶縁膜の表面をエッチングする。これにより、絶縁膜の表面を非常に薄く削り取り、汚染物を除去する。

上記絶縁膜を例えば760℃程度の高温でCVD成膜した場合、絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり小さくなる。このため、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られることがなく、膜厚の制御性が良い状態でクリーニング処理を行うことができる。これに対して、上記絶縁膜を例えば600℃程度の低い温度でCVD成膜した場合、

絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり大きくなる。このため、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られる場合が発生し、クリーニング処理時の膜厚の制御性が劣ってしまう。

発明の開示

本発明は、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、クリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができる、シリコン含有絶縁膜を形成するための方法及び装置を提供することを目的とする。

本発明の第1の視点は、シリコン含有絶縁膜を形成するC VD方法であって、

被処理基板を収納した処理室内を排気しながら、前記処理室内に成膜ガスを供給し、前記被処理基板上に前記絶縁膜を堆積により形成する工程を具備し、ここで、前記成膜ガスと共に炭化水素ガスを供給する。

本発明の第2の視点は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、 及びシリコン酸窒化膜からなる群から選択された膜から実質 的になる絶縁膜を形成するCVD方法であって、

被処理基板を収納した処理室内を加熱すると共に排気しながら、前記処理室内に、シラン系ガスから実質的になる第1ガスと、酸化ガス、窒化ガス、及び酸窒化ガスからなる群から選択されたガスから実質的になる第2ガスと、炭化水素ガスから実質的になる第3ガスとを供給し、前記被処理基板上に前記絶縁膜を堆積により形成する工程を具備し、前記第1ガスに対する前記第3ガスの流量比は10~100である。



本発明の第3の視点は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、 及びシリコン酸窒化膜からなる群から選択された膜から実質 的になる絶縁膜を形成するCVD装置であって、

被処理基板を収納するための処理室と、

前記処理室内で前記被処理基板を支持するための支持部材と、

前記支持部材に支持された前記被処理基板を加熱するヒータと、

前記処理室内を真空排気する排気部と、

前記処理室内にガスを供給する供給部と、

を具備し、前記供給部は、シラン系ガスから実質的になる第 1ガスを供給する第1供給系と、酸化ガス、窒化ガス、及び 酸窒化ガスからなる群から選択されたガスから実質的になる 第2ガスを供給する第2供給系と、炭化水素ガスから実質的 になる第3ガスを供給する第3供給系と、を具備し、第1、 第2及び第3ガスは同時に供給可能である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の実施の形態に係るCVD装置を示す断面図。

図2は、実験1によって得られた、C2H6ガスの流量と、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度と、の関係を示すグラフ。

図3は、実験2によって得られた、C₂H₆ガスの予備加熱 温度と、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度と、の関係を示す グラフ。

図4は、実験3によって得られた、シリコン窒化膜中の炭

CT/JP03/00206

素成分濃度と、希フッ酸(49% HF: H₂O = 1:10 0) に対する正規化エッチングレートと、の関係を示すグラフ。

図 5 は、実験 4 によって得られた、 C₂H₆ガスの予備加熱 温度と、シリコン窒化膜の希フッ酸(4 9 % H F : H₂O = 1:100)に対する正規化エッチングレートと、の関係を 示すグラフ。

図 6 は、実験 5 によって得られた、 C_2H_6 ガスの流量(予備加熱有り/無し)と、シリコン窒化膜の希フッ酸(4 9 % $HF:H_2O=1:100$)に対する正規化エッチングレートと、の関係を示すグラフ。

図7は、本発明の第2の実施の形態に係るCVD装置を示す断面図。

図 8 は、実験 6 によって得られた、炭化水素ガスの流量と、シリコン窒化膜の希フッ酸(4 9 % H F : H₂O = 1 : 1 0 0) に対する正規化エッチングレートと、の関係を示すグラフ。

図 9 は、実験 7 によって得られた、エチレンガスの流量と、シリコン窒化膜の希フッ酸(4 9 % H F : H₂O = 1 : 1 0
0) に対する正規化エッチングレートと、の関係を示すグラフ。

発明を実施するための最良の形態

本発明等者は、本発明の開発の過程で、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びシリコン酸窒化膜などのシリコン含有 絶縁膜をクリーニングする際のエッチングレートについて研



究した。その結果、絶縁膜中に炭素成分を積極的に含有させることにより、クリーニング時のエッチングレートを小さく 抑制することができる、という知見を得た。

以下に本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、以下の説明において、略同一の機能及び構成を有する構成要素については、同一符号を付し、重複説明は必要な場合にのみ行う。

<第1の実施の形態>

図1は、本発明の第1の実施の形態に係るCVD装置を示す断面図である。このCVD装置2は、シラン系ガス(シリコンソースガス)から実質的になる第1ガスと、酸化ガス、窒化ガス、及び酸窒化ガスからなる群から選択されたガスからなる第2ガスと、炭化水素ガスからなる第3ガスと、可時に供給し、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びシリコン酸窒化膜からなる群から選択された膜からなる絶縁膜を形成するように構成される。一例として、例えばSi2Cl6とNH3ガスとを用いてシリコン窒化膜を堆積する際に、炭化水素ガスを供給して膜中に炭素成分を含有させる。

図1に示すように、CVD装置2は、筒体状の石英製の内筒4と、その外側に所定の間隙10を介して同心円状に配置した石英製の外筒6と、よりなる2重管構造の処理室8を有する。処理室8の外側は、加熱ヒータ等の加熱手段12と断熱材14とを備えた加熱炉16により覆われる。加熱手段12は断熱材14の内面に全面に亘って配設される。なお、本実施の形態において、処理室8の内筒4の内径は240mm



程度、高さは1300mm程度の大きさであり、処理室8の容積は略110リットル程度である。

処理室8の下端は、例えばステンレススチール製の簡体状のマニホールド18によって支持される。内簡4の下端は、マニホールド18の内壁より内側へ突出させたリング状の支持板18Aにより支持される。被処理基板である半導体ウエハWを多段に載置した石英製のウエハボート20が、マニホールド18の下方から、処理室8に対してロード/アンロードされる。本実施の形態の場合において、ウエバボート20には、例えば150枚程度の直径が200mmの製品ウエハと13枚或いは20枚のダミーウエハとが略等ピッチで多段に支持可能となる。即ち、ウエハボート20には全体で170枚のウエハが収容可能となる。

ウエハボート20は、石英製の保温筒22を介して回転テーブル24上に載置される。回転テーブル24は、マニホールド18の下端開口部を開閉する蓋部26を貫通する回転軸28上に支持される。回転軸28の貫通部には、例えば磁性流体シール30が介設され、回転軸28が気密にシールされた状態で回転可能に支持される。また、蓋部26の周辺部とマニホールド18の下端部には、例えば〇リング等よりなるシール部材32が介設され、処理室8内のシール性が保持される。

回転軸28は、例えばボートエレベータ等の昇降機構34に支持されたアーム36の先端に取り付けられる。昇降機構34により、ウエハボート20及び蓋部26等が一体的に昇

降される。マニホールド18の側部には、内筒4と外筒6との間隙10の底部から処理室8内の雰囲気を排出する排気口38が形成される。排気口38には、真空ポンプ等を介設した真空排気部39が接続される。

マニホールド18の側部には、内筒4内に所定の処理ガスを供給するためのガス供給部40が配設される。具体的には、ガス供給部40は、シラン系ガス供給系42と、酸化及び/または窒化ガス供給系44と、炭化水素ガス供給系46とを含む。各ガス供給系42、44、46は、マニホールド18の側壁を貫通して設けられた直線状のガスノズル48、50、52を夫々有する。

各ガスノズル48、50、52にはマスフローコントローラのような流量制御器54、56、58を夫々介設したガス流路60、62、64が夫々接続される。ガス流路60、62、64は、シラン系ガス、酸化及び/または窒化ガス、炭化水素ガスを夫々流量制御しつつ供給できるように構成される。ここで、例えばシラン系ガス(シリコンソースガス)としてヘキサクロロジシラン(Si2C16)ガスが使用され、としてはNH3ガスが使用され、そして、炭化水素ガスとしてはNH3ガスが使用され、そして、炭化水素ガスとしてはN2〇ガスや〇2ガス等が使用される場合もある。

炭化水素用のガス流路64には、予備加熱部66が介設される。予備加熱部66は、例えば外部に加熱ヒータ等を巻回 してなる石英容器内に石英粒を充填して構成される。予備加 熱部 6 6 は、これに流されるエタンガス等の炭化水素ガスを 所定の温度に予備加熱する。これにより、予備加熱部 6 6 内 に流されるエタンガスが活性化される。

次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる本 発明の実施の形態に係るCVD方法について説明する。

まず、CVD装置がウエハをロードしていない待機状態にある時は、処理室8内をプロセス温度、例えば500℃程度に維持する。一方、多数枚、例えば150枚の製品ウエハWと20枚のダミーウエハとをウエハボート20に搭載する。ウエハを搭載した後、常温のウエハボート20を処理室8内にその下方より上昇させて処理室8内にロードする。そして、蓋部26でマニホールド18の下端開口部を閉じることにより処理室8内を密閉する。

次に、処理室8内を真空引きして所定のプロセス圧力、例えば27Pa程度に維持する。また、ウエハ温度を成膜用のプロセス温度、例えば600℃程度に上昇させる。温度安定後、所定のシラン系ガスであるSi2C16ガスと、窒化ガスであるNH3ガスと、炭化水素ガスであるC2H6ガスを、夫々流量制御しつつガス供給部40の各ノズル48、50、52から供給する。

 C_2H_6 ガスはノズル 5 2 の直前の炭化水素用ガス流路 6 4 に介設した予備加熱部 6 6 により、供給直前に所定の温度、例えば 5 0 0 \sim 1 0 0 0 ∞ の範囲内で加熱して活性化する。しかし、 C_2H_6 ガスは予備加熱しなくてもよい。このように予備加熱されず、或いは予備加熱されて活性化された C_2H_6



ガスは処理室8の下部に供給されてSi₂Cl₆ガス及びNH 3 ガスと混合される。混合ガスは、処理空間Sを上昇しつつ 反応して、ウエハWの表面にシリコン窒化膜の薄膜を堆積す る。処理空間Sを上昇した処理ガスは、処理室8内の天井部 で折り返して内筒4と外筒6との間の間隙10を流下し、排 気口38から外へ排気される。

予備加熱部66におけるC2H6ガスの加熱温度に関し、下 限値は、略500℃である。予備加熱の上限値は特に限定さ れないが、後述するようにシリコン窒化膜のエッチングレー トが飽和する温度、例えば略1000℃程度が望ましい。ま た、С2Н6ガスの流量の上限値は特に限定されないが、後述 するようにシリコン窒化膜のエッチングレートが飽和する流 量、例えば略200sccm程度が望ましい。また、本実施 の形態において、Si2С16ガスの流量は略30 sccm程 度、NH3ガスの流量は略900sccm程度である。

このように、C2H6ガスを処理室8内へ供給することによ り、ウエハ表面に形成されるシリコン窒化膜中に炭素成分が 含有される。これにより、従来の成膜温度、例えば760℃ 程度よりも低い温度で成膜したにもかかわらず、クリーニン グ処理時に使用される希フッ酸に対するシリコン窒化膜の表 面のエッチングレートを小さくできる。その結果、クリーニ ング処理時にシリコン窒化膜が過度に削り取られることを防 止して、この膜厚の制御性を向上させることが可能となる。

特に、C2H6ガスを予備加熱すると、このガスが活性化さ れてその分だけ多量の炭素成分がシリコン窒化膜中に含有さ れる。これにより、シリコン窒化膜のエッチングレートを一層小さくすることができる。この場合、後述するように、シリコン窒化膜中の炭素成分の濃度をコントロールすることにより、所望のエッチングレートを得ることが可能となる。

次に、図1図示のCVD装置2を使用して行った実験について説明する。これらの実験において、ウエハボート20上に150枚の製品ウエハと20枚のダミーウエハとを搭載する状態に対応する状態で処理を行った。図1にも示すように、ウエハ位置に関し、処理室8(ウエハボート20)内を上下の方向に3つのゾーンに分割して、夫々TOP(トップ)、CTR(センタ)、BTM(ボトム)とした。ここで、トップソーンにはウエハボート20の上部より1番目~60番目のウエハが属し、センタゾーンには61番目~111番目のウエハが属するものとした。

また、エッチングレートに関しては、実験により得られた値を、基準値「1」に対する比較値に変換し、これを正規化エッチングレートとして使用した。ここで、炭化水素ガスを使用せずに、ジクロルシラン(SiH2Cl2)ガスとNH3ガスとを使用し、プロセス温度を760℃(従来の成膜温度)に設定して成膜したシリコン窒化膜のエッチングレートを基準値「1」とした。

[実験1]

C₂H₆ガスの流量と、シリコン窒化膜中に含まれる炭素成分の濃度との関係を評価する実験を行った。この実験の条件

図2は、実験1によって得られた、C2H6ガスの流量と、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度と、の関係を示すグラフである。

図2に示すように、トップからボトムまでのウエハ位置に関係なく、C2H6ガスの流量を0~200sccmの範囲内で増加させると、この増加に従って、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度は略直線的に増加した。従って、C2H6ガスの流量を増加する程、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度は増加することが判明した。

[実験2]

 C_2H_6 ガスの予備加熱温度と、シリコン窒化膜中に含まれる炭素成分の濃度との関係を評価する実験を行った。この実験の条件として、プロセス温度を600℃、プロセス圧力を27Pa、 Si_2Cl_6 ガスの流量を30sccm、 NH_3 ガスの流量を900sccm、 C_2H_6 ガスの流量を200sccmで夫々一定とした。一方、 C_2H_6 ガスの予備加熱温度を500~1000℃の範囲で変化させた。

図3は、実験2によって得られた、C2H6ガスの予備加熱 温度と、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度と、の関係を示す グラフである。 図3に示すように、C2H6ガスの予備加熱温度が500~700℃の範囲ではシリコン窒化膜中の炭素含有濃度は、一部に誤差範囲内と思われる減少傾向は見られたものの、基本的には僅かずつ増加した。予備加熱温度が700~900℃の範囲では、温度が高くなるほど、炭素含有濃度は急激に増加した。予備加熱温度が900~1000℃の範囲内では、温度が高くなるほど、炭素含有濃度は僅かずつ増加したが、略飽和状態となった。従って、C2H6ガスの予備加熱を行って、且つその温度を高くすればする程、炭素含有濃度をより高くできることが判明した。

この場合、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度をある程度以上に増加させるには、C₂H₆を予備加熱し、その温度を略 5 0 0 ℃以上に設定するのが望ましい。また、略 1 0 0 0 ℃で炭素成分濃度は略飽和するので、その上限値は略 1 0 0 0 ℃程度に設定するのが望ましい。

「実験3]

実験1、2の結果を参考として、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度と、希フッ酸に対するエッチングレートとの関係を評価する実験を行った。この実験の条件として、プロセス温度を600℃、プロセス圧力を27Pa、Si₂С16ガスの流量を30sccm、NH3ガスの流量を900sccm、C2H6ガスの流量を200sccmで夫々一定とした。一方、シリコン窒化膜中の炭素含有濃度を、予備加熱温度を変化させることにより、1×10¹⁸~1×10²²atms/cm³の範囲で変化させた。

CT/JP03/00206

図4は、実験3によって得られた、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度と、希フッ酸(49%HF:H₂O=1:10
0)に対する正規化エッチングレートと、の関係を示すグラフである。

図4に示すように、トップからボトムまでのウエハ位置に関係なく、シリコン窒化膜中の炭素含有濃度を 1 × 1 0 ¹⁸~ 1 × 1 0 ²² a t m s / c m ³ まで増加すればする程、エッチングレートは直線的に低下した。即ち、炭素含有濃度をコントロールすれば、この正規化エッチングレートを制御できることが判明した。特に、炭素含有濃度が 1 × 1 0 ²² a t m s / c m ³ の時には正規化エッチングレートは略「1」であった。即ち、プロセス温度 6 0 0 ℃という低温で成膜したにもかかわらず、7 6 0 ℃で成膜した従来のシリコン窒化膜と略同じエッチングレートにできることが判明した。

[実験4]

実験3の結果を補完する目的で、C2H6ガスの予備加熱温度と、シリコン窒化膜の希フッ酸に対するエッチングレートとの関係を評価する実験を行った。この実験の条件として、プロセス温度を600℃、プロセス圧力を27Pa、Si2C16ガスの流量を30sccm、NH3ガスの流量を900sccm、C2H6ガスの流量を200sccmで夫々一定とした。一方、C2H6ガスの予備加熱温度を500~1000℃の範囲で変化させた。

図 5 は、実験 4 によって得られた、 C₂H₆ガスの予備加熱 温度と、シリコン窒化膜の希フッ酸 (49% HF: H₂O=



1:100) に対する正規化エッチングレートと、の関係を 示すグラフである。

図5に示すように、トップからボトムまでのウエハ位置に関係なく、予備加熱温度が500~700℃の範囲内では、温度が高くなるほど、正規化エッチングレートは僅かずつ減少した。700~900℃の範囲内では、温度が高くなるほど、正規化エッチングレートは急激に減少した。予備加熱温度が900~100℃の範囲内では、温度が1000℃程度で正規化エッチングレートは略「1」になって飽和した。従って、C2H6ガスの予備加熱温度を500~1000℃の範囲内でコントロールすることが判明した。

[実験5]

実験3の結果を補完する目的で、C2H6ガスの流量(予備加熱有り/無し)と希フッ酸に対するエッチングレートの関係を評価する実験を行った。この実験の条件として、プロセス温度を600℃、プロセス圧力を27Pa、Si2C16ガスの流量を30sccm、NH3ガスの流量を900sccmで夫々一定とした。一方、C2H6ガスの流量を0~200sccmの範囲で変化させ、各選択流量において、C2H6を予備加熱しない場合(常温)と1000℃に予備加熱した場合との2種類に条件を設定した。

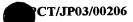
図6は、実験5によって得られた、C2H6ガスの流量(予



備加熱有り/無し)と、シリコン窒化膜の希フッ酸(49% HF: H₂O = 1:100)に対する正規化エッチングレートと、の関係を示すグラフである。

図6に示すように、C2H6ガスを予備加熱しないで常温で供給した場合、トップからボトムまでのウエハ位置に関係なく、C2H6ガスの流量を0~200sccmの範囲内で増加させても、その正規化エッチングレートの低下は、「6~7・5」から「5・5~7・0」と僅かなものであった。即ち、予備加熱しない場合、C2H6ガスの流量の増加に伴ってエッチングレート低下の効果は見られるが、その低下の程度は非常に少ないことが判明した。

これに対して、C2H6ガスを1000℃に予備加熱した場合、トップからボトムまでのウエハ位置に関係なく、C2H6ガスの流量を0~200sccmの範囲内で増加させると、正規化エッチングレートは大きく変化した。即ち、C2H6ガスの流量が0~100sccmの範囲では、流量が100~200sccmの範囲では、流量が100~200sccmの範囲では、流量が100~200sccmの範囲では、流量が100sccmの範囲ではなってはエッチングレートは略「1」になってが200sccmではエッチングレートは略「1」になってが200sccmではエッチングレートは略「1」になってもいるの低下が飽和した。即ち、C2H6ガスの予備加熱温度を1000℃に維持したまま、この流量を0~200sccmの範囲内でコントロールすることにより、正規化エッチングレートを1~8程度の範囲内で任意に選択できることが判明した。



<第2の実施の形態>

上述の第1の実施の形態において、炭化水素ガスとしてパラフィン炭化水素のエタン(C2H6)を用いている。しかし、炭化水素ガスとして、メタン、プロパン、ブタン等の他のパラフィン系炭化水素を用いてもよいし、更にはパラフィン系炭化水素に限定されず、アセチレン、エチレン等のアセチレン系炭化水素等を用いてもよい。

第2の実施の形態においては、炭化水素ガスとしてエチレン (C₂H₄) ガスを使用する。炭化水素ガスとしてエチレンガスを用いるメリットは、予備加熱なしで処理室 8 内へ供給しても、前述の効果と同様な効果が得られる、即ち、十分にエッチングレートの小さいシリコン含有膜を形成できるという点である。なお、エチレンガスは予備加熱してもよい。

図7は、本発明の第2の実施の形態に係るCVD装置を示す断面図である。図7図示のCVD装置2Xは、図1図示のCVD装置2Xは、図1図示のCVD装置2と比較すると、ガス供給部40の炭化水素ガス供給系46が、エチレン(C2H4)ガス源に接続されると共に、予備加熱部66を含まない点で相違する。図7図示のCVD装置2Xのその他の部分の構成は、図1図示のCVD装置2と基本的に同じである。

即ち、第 2 の実施の形態に係る C V D 装置 2 X においては、シラン系ガス(シリコンソースガス)としてヘキサクロロジシラン(S i 2 C 1 6)ガスが使用され、窒化ガスとしては N H 3 ガスが使用され、そして、炭化水素ガスとしてはエチレン (C 2 H 4) ガスが使用される。炭化水素ガスとして使用さ

れるエチレンガスは、予備加熱されず、略室温の状態で処理 室 8 内へ導入される。

第2の実施の形態に係るCVD装置2Xにおいてシリコン 窒化膜を形成した場合にも、エチレンを予備加熱したないにも、 かかわらず、シリコン窒化膜中に炭素成分を十分に含ませる ことができる。これにより、比較的低温で成膜を行ってり、 クリーニング時のエッチングレートが比較的小さくなり、 リーニング時の関厚の制御性を向上させることができる。こ のように、炭化水素ガスとしてエチレンガスを用いた場合 のように、炭化水素ガスとしてエチレンガスを用いた場合 の結合解離エネルギ(約63kca1/mo1)が、 エタンのCーCの結合解離エネルギ(約83kca1/mo 1)よりも小さく、エチレンの方が反応性が高い(差が約2 0kca1/mo1)ためと考えられる。

次に、図7図示のCVD装置2Xを使用して行った実験について説明する。これらの実験においても、ウエハボート2の上に150枚の製品ウエハと20枚のダミーウエハとを搭載する状態に対応する状態で処理を行った。図7にも示すように、ウエハ位置に関し、処理室8(ウエハボート20)内を上下の方向に3つのゾーンに分割して、夫々TOP(トップ)、CTR(センタ)、BTM(ボトム)とした。ここで、トップゾーンにはウエハボート20の上部より1番目~60番目のウエハが属し、ボトムゾーンには112番目~170番目のウエハが属するものとした。

また、エッチングレートに関しては、実験により得られた値を、基準値「1」に対する比較値に変換し、これを正規化エッチングレートとして使用した。ここで、炭化水素ガスを使用せずに、ジクロルシラン(SiH2Cl2)ガスとNH3ガスとを使用し、プロセス温度を760℃(従来の成膜温度)に設定して成膜したシリコン窒化膜のエッチングレート

[実験6]

を基準値「1」とした。

炭化水素ガスとして、エタン(C_2H_6)ガスに代えてエチレン(C_2H_4)ガスを使用した場合の効果を評価する実験を行った。この実験の条件として、プロセス温度を600%、プロセス圧力を27Pa、 Si_2Cl_6 ガスの流量を30sccm、 NH_3 のガスの流量を900sccmで夫々一定とした。一方、 C_2H_4 ガスの流量を $0\sim150sc$ cmの範囲で変化させた。

図8は、実験6によって得られた、炭化水素ガスの流量と、シリコン窒化膜の希フッ酸(49%HF:H2O=1:10
0)に対する正規化エッチングレートと、の関係を示すグラフである。このグラフ中には、比較のために予備加熱なしでエタンを用いた時の結果も併記されている。

図8に示すように、エタン(C₂H₆)を予備加熱なしで使用した場合、トップからボトムまでのウエハ位置間において若干の差はあるが、ガス流量を0~150sccmの範囲内で増加させても、正規化エッチングレートは略6~8の範囲より小さくなることはなかった。即ち、この場合、ガス流量



を増加させても、正規化エッチングレートは略一定か、或い は僅かに低下するだけであった。

これに対して、炭化水素ガスとしてエチレンを予備加熱なしで使用した場合、トップからボトムまでの各ウエハ位置において、ガス流量を0~150sccmの範囲内で増加させると、この増加に従って正規化エッチングレートは約「5~6」から約「3.2~4」に低下した。

[実験7]

図 9 は、実験 7 によって得られた、エチレンガスの流量と、シリコン窒化膜の希フッ酸(4 9 % H F : H₂O = 1 : 1 0 0)に対する正規化エッチングレートと、の関係を示すグラフである。このグラフでは、トップからボトムまでのウエハ位置の平均値でエッチングレートを表している。

図9に示すように、エチレンガス流量を0~900sccmの範囲内で増加させると、この増加に従って正規化エッチングレートは約6.45から約1.80に次第に低下した。また、正規化エッチングレートの低下はエチレンガス流量が900sccm近傍で略飽和した。



実験 6、 7 の結果から、炭化水素ガスとしてエチレンを使用する場合、予備加熱なしでも、シリコン窒化膜のエッチングレートを十分に低くする(即ちシリコン窒化膜中に炭素成分を十分に含ませる)ことができることが判明した。

[実験8]

実験6、7の結果を補完する目的で、プロセス温度を450℃、エチレンガスの流量を300sccmとした以外は、実験6と同じ条件(即ち予備加熱なし)で実験を行った。その結果、この場合でも、正規化エッチングレートは、エチレンガスを入れない場合に比べて約半分にまで低下することが判明した。

なお、第1及び第2の実施の形態では成膜ガス(シラン系ガス(シリコンソースガス)からなる第1ガスと、酸化ガス、窒化ガス、及び酸窒化ガスからなる群から選択されたガスからなる第2ガスと、の組み合わせ)と炭化水素ガスとを夫々別系統で独立して処理室8内へ供給している。しかし、炭化水素ガスを成膜ガスの1種(Si2С16ガス、或いはNH3ガス)へ混合させた状態で供給するようにしてもよい。

いずれの場合も、成膜ガスに対する炭化水素ガスの流量比は 0.3~3.2、望ましくは 0.4~2.8とする。また、シラン系ガスに対する炭化水素ガスの流量比は 10~100、望ましくは 15~85とする。炭化水素ガスの流量比が上記の範囲よりも低いと、シリコン含有絶縁膜のエッチング速度が大きくなる。この場合、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られ、膜厚の制御性が悪くなる。一方、炭化水素



ガスの流量比が上記の範囲よりも高いと、シリコン含有絶縁膜の成長速度が低下するため、実用的でない。

また、第1及び第2の実施の形態では、ヘキサクロロジシラン(HCD:Si₂Сl6)とNH₃を用いてシリコン窒化膜を形成する際に、これと同時に炭化水素ガスを供給する。しかし、他の処理ガスを用いてシリコン窒化膜を形成する場合でも、炭化水素ガスを併せて供給することにより、上述の効果と同様な効果を得ることができる。例えば、シリコン窒化膜を形成する他の処理ガスの例としては、シラン系ガス(シリコンソースガス)である、ジクロルシラン(DCS:SiH₂Сl₂)、テトラクロルシラン(SiCl4)、ビスターシャルブチルアミノシラン(BTBAS:SiH₂(NH(C4Hg))²、及びヘキサエチルアミノジシラン(HEAD)の1つと、窒化ガスであるNH₃との組み合わせを挙げることができる。

また、シリコン窒化膜ではなく、熱CVDによりシリコン酸化膜を形成する場合にも、炭化水素ガスを併せて供給することにより、上述の効果と同様な効果を得ることができる。シリコン酸化膜を熱CVDにより形成するための処理ガスの例としては、モノシラン(SiH4)とN2Oとの組み合わせ、ジクロルシラン(DCS:SiH2Cl2)とN2Oとの組み合わせ、TEOS(テトラエチルオリソシリケート)とO2との組み合わせ、或いはヘキサクロロジシラン(HCD:Si2Cl6)とN2Oとの組み合わせを挙げることができる。この場合、上記N2OガスやO2ガスは酸化ガスとして使用さ

れる。

更に、シリコン酸窒化膜を形成する場合にも、成膜ガスと 炭化水素ガスとを併せて供給することにより、上述の効果と 同様な効果を得ることができる。シリコン酸窒化膜を熱CV Dにより形成するための処理ガスの例としては、ジクロルシ ラン(DCS:SiH₂Cl₂)とN₂OとNH₃との組み合わ せを挙げることができる。なお、この場合、図1中に破線で 示すように、CVD装置の酸窒化ガス供給系として、NH₃ ガス供給系44に加え、N₂Oガス供給系45(図1におい て、符号57、63は流量制御器及びガス流路を示す)を配 設して、N₂OとNH₃とを個別に処理室8に供給することが 望ましい。

また、以上の実施の形態では、CVD装置として縦型のバッチ式の装置を例示している。しかし、本発明は、横型のバッチ式のCVD装置、或いは被処理基板を1枚ずつ処理する枚葉式のCVD装置にも適用することができる。また、被処理基板に関し、本発明は、半導体ウエハ以外のガラス基板やLCD基板等にも適用することができる。

以上の実施の形態に係るシリコン含有絶縁膜を形成するCVD方法及び装置によれば、次のように効果を得ることができる。即ち、シリコン含有絶縁膜の成膜時に炭化水素ガスを併せて供給することにより、シリコン含有絶縁膜中に炭素成分を含ませることができる。これにより、比較的低温で成膜を行っても、シリコン含有絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートが比較的小さくなり、クリーニング時の膜厚の制



24

御性を向上させることができる。更に、供給される炭化水素 ガスを予備加熱して活性化させることにより、シリコン含有 絶縁膜中により多くの炭素成分を含ませることができる。

請求の範囲

- 1.シリコン含有絶縁膜を形成するCVD方法であって、被処理基板を収納した処理室内を排気しながら、前記処理室内に成膜ガスを供給し、前記被処理基板上に前記絶縁膜を堆積により形成する工程を具備し、ここで、前記成膜ガスと共に炭化水素ガスを供給するCVD方法。
- 2. 前記炭化水素ガスは、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンからなる群から選択される1以上のガスである請求の範囲1に記載の方法。
- 3. 前記炭化水素ガスはエチレンから実質的になり、予備加熱なしで前記処理室内に供給する請求の範囲2に記載の方法。
- 4. 前記炭化水素ガスを、前記処理室内へ供給する直前に所定の温度まで予備加熱する工程を更に具備する請求の範囲1に記載の方法。
- 5. 前記予備加熱の温度は、500~1000℃の範囲内である請求の範囲4に記載の方法。
- 6. 前記成膜ガスに対する前記炭化水素ガスの流量比は 0.3 ~ 3.2 である請求の範囲 1 に記載の方法。
- 7. 前記絶縁膜は、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びシリコン酸窒化膜からなる群から選択された膜から実質的になる請求の範囲1に記載の方法。
- 8. 前記成膜ガスは、シラン系ガスから実質的になる第 1 ガスと、酸化ガス、窒化ガス、及び酸窒化ガスからなる群か ら選択されたガスから実質的になる第 2 ガスと、を具備する

請求の範囲7に記載の方法。

9. 前記第1ガスは、ヘキサクロロジシラン、ヘキサエチルアミノジシラン、ビスターシャルプチルアミノシラン、及びジクロルシランからなる群から選択されたガスから実質的になり、前記第2ガスは窒化ガスから実質的になり、前記絶縁を堆積により形成する工程におけるプロセス温度は450~600℃の範囲内である請求の範囲8に記載の方法。

10.シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びシリコン酸窒化膜からなる群から選択された膜から実質的になる絶縁膜を 形成するCVD方法であって、

被処理基板を収納した処理室内を加熱すると共に排気しながら、前記処理室内に、シラン系ガスから実質的になる第1ガスと、酸化ガス、窒化ガス、及び酸窒化ガスからなる群から選択されたガスから実質的になる第2ガスと、炭化水素ガスから実質的になる第3ガスとを供給し、前記被処理基板上に前記絶縁膜を堆積により形成する工程を具備し、前記第1ガスに対する前記第3ガスの流量比は10~100であるCVD方法。

1 1. シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びシリコン酸窒化膜からなる群から選択された膜から実質的になる絶縁膜を 形成する C V D 装置であって、

被処理基板を収納するための処理室と、

前記処理室内で前記被処理基板を支持するための支持部材と、

前記支持部材に支持された前記被処理基板を加熱するヒー



タと、

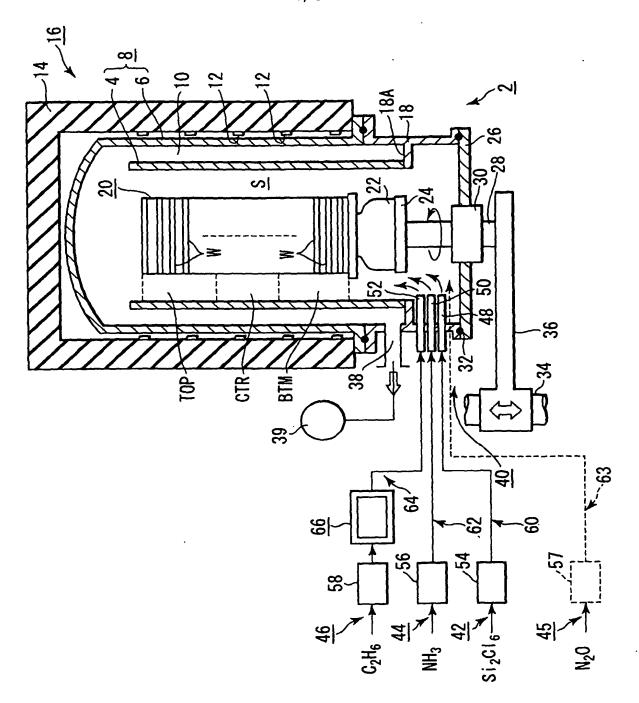
前記処理室内を真空排気する排気部と、

前記処理室内にガスを供給する供給部と、

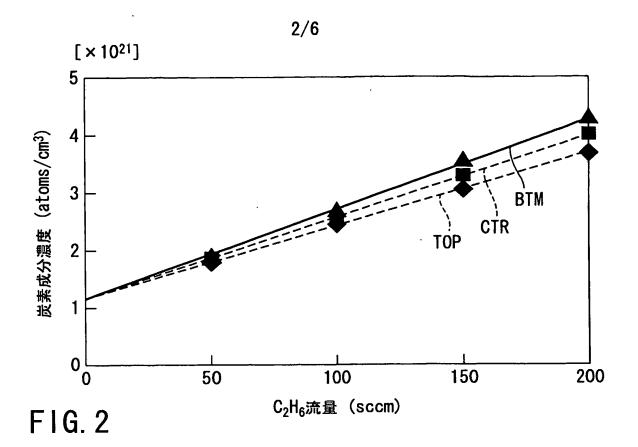
を具備し、前記供給部は、シラン系ガスから実質的になる第 1ガスを供給する第1供給系と、酸化ガス、窒化ガス、及び 酸窒化ガスからなる群から選択されたガスから実質的になる 第2ガスを供給する第2供給系と、炭化水素ガスから実質的 になる第3ガスを供給する第3供給系と、を具備し、第1、 第2及び第3ガスは同時に供給可能であるCVD装置。

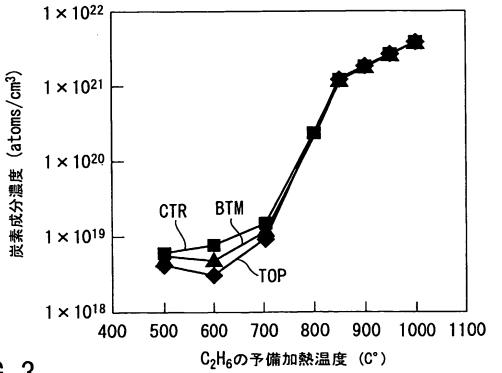
27

12. 前記供給部は、前記第3ガスを前記処理室内へ供給する直前に所定の温度まで予備加熱する予備加熱部を含む請求の範囲11に記載の装置。

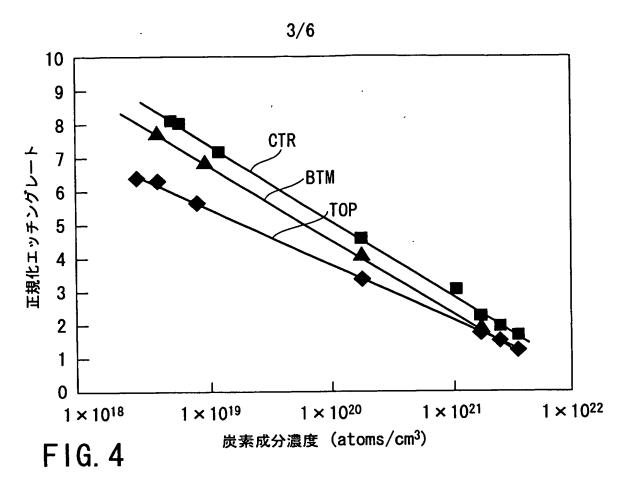


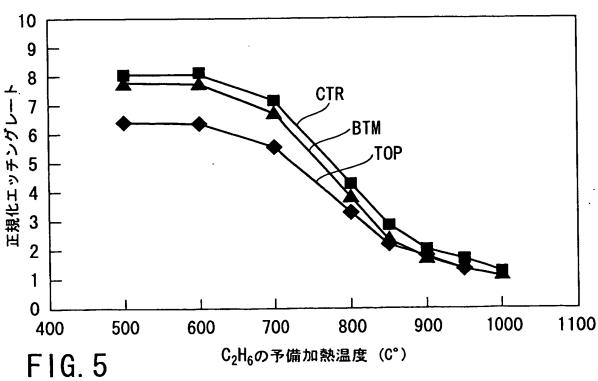
F16. 1





F1G. 3





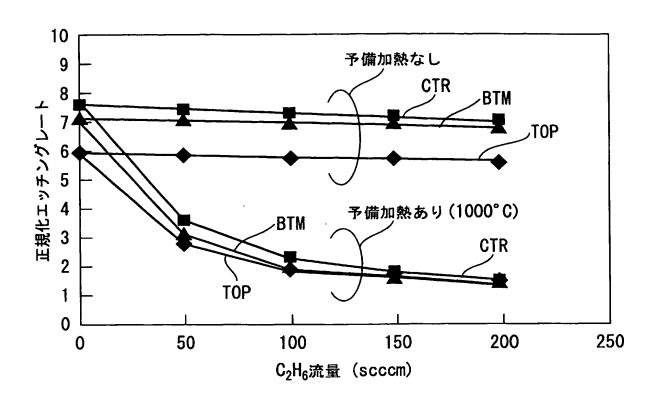
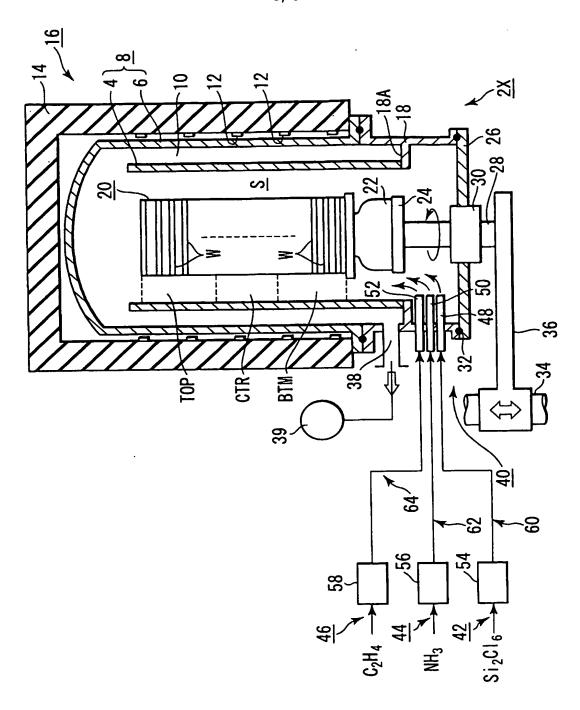
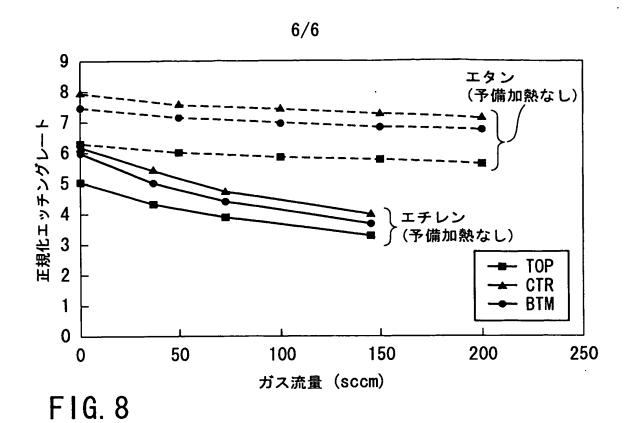
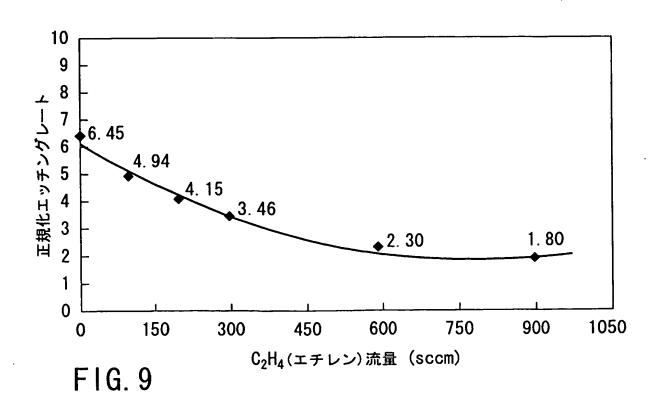


FIG. 6



F1G. 7





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L21/316, 21/318				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L21/205, 21/31-21/318				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Х	JP 8-227888 A (Sony Corp.), 03 September, 1996 (03.09.96), Column 5, lines 40 to 50; Fig. 3 (Family: none)		1,2,6-8	
P,X	EP 1172846 A2 (Canon Sales Co 16 January, 2002 (16.01.02), Claims & JP 2002-93805 A		1-3,6-8	
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 April, 2003 (02.04.03) Date of mailing of the international search report 15 April, 2003 (15.04.03)				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile N	٧٥.	Telephone No.	Telephone No.	



発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. C1' H01L21/316, 21/318 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' H01L21/205, 21/31 - 21/318 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 1922-1996年 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 関連する 引用文献の 請求の範囲の番号 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 カテゴリー* JP 8-227888 A (ソニー株式会社) 1, 2, 6-8X 1996.09.03,第5欄第40行-第50行,図3 (ファミリーなし) EP 1172846 A2 (Canon Sales Co., Inc.) 1-3, 6-8 PX2002. 01. 16, Claims IP 2002-93805 A □ パテントファミリーに関する別紙を参照。 【】 C欄の続きにも文献が列挙されている。 の日の後に公表された文献 * 引用文献のカテゴリー 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 もの の理解のために引用するもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献 (理由を付す) よって進歩性がないと考えられるもの 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「&」同一パテントファミリー文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 15.04.03 02.04.03 9539 特許庁審査官(権限のある職員) 4 R 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 田中 永一 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3469 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号